

07. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

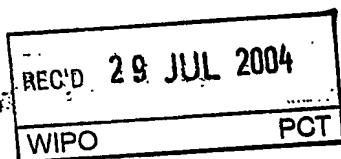
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 2 5 8 9
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 2 5 8 9]

出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

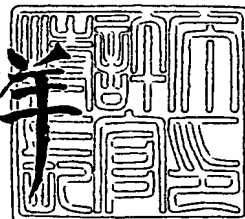


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願

【整理番号】 M330405

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 35/46
H01B 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 平松 隆

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 村木 智則

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100096910

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 肇

【電話番号】 045(476)5454

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064828

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が $100(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3 + aMnO + bCuO + cSiO_2 + dRe_2O_3$ (但し、係数100、a、b、c、dはモル比を表し、ReはY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選択される少なくとも一種の元素) で表される誘電体セラミック組成物であって、上記組成式のm、x、a、b、c及びdは、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満足することを特徴とする誘電体セラミック組成物。

【請求項2】 積層された複数の誘電体セラミック層と、これらの誘電体セラミック層間に配置された内部電極と、これらの内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備え、上記誘電体セラミック層は、請求項1に記載の誘電体セラミック組成物によって形成されてなることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】 上記内部電極は、ニッケル、ニッケル合金、銅、及び銅合金から選択される少なくとも一種の導電性材料によって形成されてなることを特徴とする請求項2に記載の積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサに関し、誘電体セラミック層を1 μ m程度に薄層化することができる誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のこの種の誘電体セラミック組成物としては、例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3及び特許文献4において提案されたものが知られている。

【0003】

特許文献1、特許文献2及び特許文献3では非還元性誘電体磁器組成物がそれぞれ提案されている。これらの非還元性誘電体磁器組成物は、基本的には、主成分として92.0～99.4モル%の BaTiO_3 、0.3～4モル%の Re_2O_3 （ReはTb、Dy、Ho、Erの中から選択される少なくとも一種の希土類元素）及び0.3～4モル%の Co_2O_3 を含有し、副成分として0.2～4モル%の BaO 、0.2～3モル%の MnO 及び0.5～5モル%の MgO を含有している。

【0004】

上記各非還元性誘電体磁器組成物は、それぞれ低酸素分圧下であっても、組織が半導体化せず焼成することができ、且つ誘電率が3000以上、絶縁抵抗が $\log IR$ で11.0以上であり、更に誘電率の温度特性が25℃の容量値を基準として-55℃～125℃の広い範囲にわたって±15%の範囲内にあることを満足する。

【0005】

また、特許文献4では誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサが提案されている。この誘電体セラミック組成物は、主成分としてチタン酸バリウムを含有し、副成分としてRe（Reは、Y、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbの中から選択される少なくとも一種の希土類元素）、Ca、Mg及びSiの各元素を含有している。この誘電体セラミック組成物の組成式は、 $100\text{Ba}_m\text{TiO}_3 + a\text{ReO}_3/2 + b\text{CaO} + c\text{MgO} + d\text{SiO}_2$ （但し、係数100、a、b、c、dはモル比を表す）で表される。そして、係数100、a、b、c及びdは、それぞれ $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.5 \leq a \leq 6.0$ 、 $0.10 \leq b \leq 5.00$ 、 $0.010 \leq c \leq 1.000$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.00$ の関係を満足する。

【0006】

上記誘電体セラミック組成物は、誘電率が3000以上、JIS規格におけるB特性及びEIA規格におけるX7R特性を満足し、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長いため、薄層化しても信頼性に優れている。

【0007】

【特許文献1】

特開平5-9066号公報（特許請求の範囲及び段落[0009]）

【特許文献2】

特開平5-9067号公報（特許請求の範囲及び段落[0009]）

【特許文献3】

特開平5-9068号公報（特許請求の範囲及び段落[0009]）

【特許文献4】

特願2001-39765号公報（特許請求の範囲及び段落[0066]、[0067]）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年のエレクトロニクス発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサも小型化、大容量化の傾向が顕著になってきている。ところが、従来の誘電体セラミック組成物は、低い電界強度下で使用されることを前提として設計されてきたため、薄層、即ち高い電界強度下で使用すると、絶縁抵抗値、絶縁耐力及び信頼性が極端に低下するという課題があった。このため、従来の誘電体セラミック組成物の場合には、セラミック誘電体層を薄層化する際に、その薄層化の程度に応じて定格電圧を下げる必要があった。

【0009】

また、特許文献1～特許文献4において提案された誘電体セラミック組成物の場合には、この誘電体セラミック組成物を用いて誘電体セラミック層を構成することにより信頼性に優れた積層セラミックコンデンサを提供することができるが、誘電体セラミック層が1 μ m程度まで薄層化した場合には積層セラミックコンデンサとしての信頼性を確保することが難しいという課題があった。

【0010】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、誘電体セラミック層の厚みが1 μ m程度に薄層化しても、誘電率が3000以上と高く、誘電損失が5%以下と小さく、誘電率温度特性がB特性（20℃を基準とした-25℃～+8

0℃の範囲内の静電容量の変化率が±10%以内)を満足し、比抵抗が 10^{11} Ωm以上と高く、しかも加速信頼性試験(150℃、DC電界強度 $10\text{ V}/\mu\text{m}$)に対する平均故障寿命が100時間以上と信頼性の高い誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に記載の誘電体セラミック組成物は、組成式が $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3 + a\text{MnO} + b\text{CuO} + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ (但し、係数100、 a 、 b 、 c 、 d はモル比を表し、 Re は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb から選択される少なくとも一種の元素)で表される誘電体セラミック組成物であって、上記組成式の m 、 x 、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満足することを特徴とするものである。

【0012】

また、本発明の請求項2に記載の積層セラミックコンデンサは、積層された複数の誘電体セラミック層と、これらの誘電体セラミック層間に配置された内部電極と、これらの内部電極に電気的に接続された外部電極とを備え、上記誘電体セラミック層は、請求項1に記載の誘電体セラミック組成物によって形成されてなることを特徴とするものである。

【0013】

本発明の請求項3に記載の積層セラミックコンデンサは、請求項2に記載の発明において、上記内部電極は、ニッケル、ニッケル合金、銅、及び銅合金から選択される少なくとも一種の導電性材料によって形成されてなることを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、図1を参照しながら本発明の一実施形態について説明する。本実施形態の積層セラミックコンデンサ1は、例えば図1に示すように、複数層(本実施形

態では5層)の誘電体セラミック層2及びこれらの誘電体セラミック層2間にそれぞれ配置された複数の第1、第2内部電極3A、3Bを有する積層体と、これらの内部電極3A、3Bに電氣的に接続され且つ積層体の両端に形成された第1、第2外部電極4A、4Bとを備えている。

【0015】

第1内部電極3Aは、図1に示すように、誘電体セラミック層2の一端(同図の左端)から他端(右端)の近傍まで延び、第2内部電極3Bは誘電体セラミック層2の右端から左端の近傍まで延びている。第1、第2内部電極3A、3Bは導電性材料によって形成されている。この導電性材料としては、例えば、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金の中から選択されるいずれか一種の卑金属を好ましく用いることができる。また、内部電極の構造欠陥を防止するために、導電性材料に加えてセラミック粉末を少量添加しても良い。

【0016】

また、第1外部電極4Aは、図1に示すように、積層体内の第1内部電極3Aに電氣的に接続され、第2外部電極4Bは積層体内の第2内部電極3Bに電氣的に接続されている。第1、第2外部電極4A、4Bは、従来公知のAg、Pd、これらの両者の合金、銅等の種々の導電性材料によって形成することができる。また、第1、第2外部電極4A、4Bの形成手段は、従来公知の各手段を適宜採用することができる。

【0017】

而して、誘電体セラミック層2は本実施形態の誘電体セラミック組成物によって形成されている。この誘電体セラミック組成物は、 $100(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3 + a\text{MnO} + b\text{CuO} + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ の組成式で表される複合酸化物として構成されている。この誘電体セラミック組成物の各組成の係数100、a、b、c、dはそれぞれモル比を表し、ReはY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選択される少なくとも一種の希土類元素を表している。また、組成式における、m、x、a、b、c及びdは、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満

足するものである。

【0018】

$(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ は、チタン酸バリウムのBaイオンの一部がCaによって置換されたものである。Baイオンに対するCaイオンの置換量 x が0.04（置換率4%）未満では高温負荷試験での平均故障時間が100時間より短くなり、また、この置換量 x が0.20（置換率20%）を超えると誘電率が3000より低く、また誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなるため好ましくない。また、 $Ba_{1-x}Ca_x$ とTiの比（ $m=Ba_{1-x}Ca_x/Ti$ ）が0.990未満では比抵抗が $10^{11}\Omega m$ より低くなり、また、 m が1.030を超えると誘電率が3000より低く、また誘電率温度変化率が±10%を超えて悪い上に平均故障時間が短くなるため好ましくない。

【0019】

また、100の $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ に対するMnO量 a が0.01未満では比抵抗が $10^{11}\Omega m$ より低く、また、 a が5を超えると誘電率温度変化率が±10%を超えて悪く、比抵抗が $10^{11}\Omega m$ より低くなるため好ましくない。

【0020】

CuO量 b が0.05未満では平均故障時間が100時間より短くなり、また、 b が5を超えると誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなるため好ましくない。

【0021】

SiO₂量 c が0.2未満では誘電率が3000より低く、誘電損失 $\tan\delta$ が5%より大きく、誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くなり、しかも平均故障時間が100時間より短くなり、また、 c が8を超えると誘電率温度変化率が10%以上と悪く、平均故障時間が100時間より短くなるため好ましくない。

【0022】

更に、Re₂O₃量 d が0.05未満では平均故障時間が100時間より短くなり、また、 d が2.5を超えると誘電率温度変化率が±10%を超えて悪くな

るため好ましくない。また、複数種類の希土類元素 Re を含む場合には、複数種類の希土類元素 Re の合計のモル比が d になる。

【0023】

上記誘電体セラミック組成物の原料粉末の製造方法としては、上記 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物を実現することができる方法であれば、特に制限されず、いかなる製造方法であっても良い。

【0024】

例えば、 $BaCO_3$ と TiO_2 と $CaCO_3$ とを混合する工程と、この混合物を熱処理することにより $BaCO_3$ と TiO_2 と $CaCO_3$ とを反応させる工程によって、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物を製造することができる。

【0025】

また、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物と、添加成分である Mn 、 Cu 、 Si 、 Re (但し、 Re は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb の中から選択される少なくとも一種の元素) の各酸化物を混合する工程により、誘電体セラミック組成物の原料粉末を製造することができる。

【0026】

また、 $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ で表わされる化合物の製造には、水熱合成法、加水分解法、あるいはゾルゲル法等の湿式合成法を用いることができる。

【0027】

また、添加成分である Mn 、 Cu 、 Si 、 Re (但し、 Re は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb の中から選択される少なくとも一種の元素) の各酸化物は、本発明に係る誘電体セラミックを構成することができるものであれば、酸化物粉末に制限されるものではなく、アルコキシドや有機金属等の溶液や、炭酸化物を用いても良く、これらによって得られる特性は何等損なわれるものではない。

【0028】

このような原料粉末を焼成することによって、上記誘電体セラミック組成物を
得ることができる。

【0029】

そして、上記誘電体セラミック組成物を用いることによって、誘電体セラミッ
ク層の厚みが $1\mu\text{m}$ 程度に薄層化しても、誘電率が3000以上と高く、誘電損
失が5%以下と小さく、誘電率温度特性がB特性($\pm 10\%$ 以内)を満足し、比
抵抗が $10^{11}\Omega\text{m}$ 以上と高く、しかも加速信頼性試験、即ち高温負荷試験に対
する平均故障寿命が100時間以上と信頼性の高い積層セラミックコンデンサを
得ることができる。従って、誘電体セラミック層を $1\mu\text{m}$ 程度まで薄層化しても
定格電圧を下げる必要がなく、今後の更なる小型化、大容量化に対応することが
できる積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0030】

また、本実施形態の積層セラミックコンデンサの場合には、還元性雰囲気で焼
成することができるため、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金などの卑金属を
用いて内部電極を形成することができる。

【0031】

【実施例】

次に、具体的な実施例に基づいて本発明を説明する。

実施例1

本実施例では、まず誘電体セラミック組成物の原料粉末を調製した後、この原
料粉末を用いて積層セラミックコンデンサを作製した。それにはまず、出発原料
として、高純度の TiO_2 、 BaCO_3 及び CaCO_3 を準備し、これら出発原
料を、Ti、Ba、Caが下記表1の試料A～Nに示す含有量となるように秤量
した後、これらを混合し、粉碎することによって粉末を得た。この粉末を乾燥し
た後、 1000°C 以上の温度で加熱し、平均粒径 $0.20\mu\text{m}$ で下記表1に試料
A～Nで示す組成の $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 粉末を原料粉末として合成した。ま
た、他の原料粉末として CuO 粉末、 MnCO_3 粉末、 SiO_2 粉末及び Re_2O_3 粉末(但し、ReはY、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される少なくとも一種の元素)を準備した。尚、下記表1に

において、*印を付した粉末種A～Dは、 x 、 m が本発明の範囲から外れている粉末種である。

【0032】

【表1】

$$(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$$

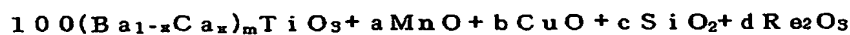
| 粉末種 | x | m |
|-----|-------|-------|
| *A | 0.038 | 1.003 |
| *B | 0.22 | 1.005 |
| *C | 0.08 | 0.988 |
| *D | 0.10 | 1.032 |
| E | 0.08 | 1.001 |
| F | 0.042 | 1.001 |
| G | 0.05 | 1.011 |
| H | 0.08 | 1.004 |
| I | 0.14 | 1.007 |
| J | 0.17 | 1.02 |
| K | 0.19 | 1.005 |
| L | 0.08 | 0.992 |
| M | 0.08 | 1.015 |
| N | 0.08 | 1.027 |

【0033】

次いで、上記各粉末原料を、下記表2及び下記表3に示す組成になるように秤量して配合し、試料No.1～No.69となる配合物を得た。更に、これらの配合物を、1000～1050℃の範囲で2時間熱処理を行って仮焼物を得た。これらの仮焼物にポリビニルブチラル系バインダ及びエタノール等の有機溶剤をそれぞれ加え、ボールミルにより湿式混合してセラミックスラリーを調製した。これらのセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、それぞれの厚みが1.4 μ mの矩形のセラミックグリーンシートを得た。次いで、これらのセラミックグリーンシート上に、ニッケル(Ni)を主体とする導電性ペーストを印刷し、内部電極を形成するための導電性ペースト膜を形成した。この導電性ペースト膜は一端がセラミックグリーンシートの一端まで引き出され、その他端がセラミックグリーンシートの他端には引き出されていない。尚、下記表2において、*印を付した試料No.1～No.12は、 x 、 m 、 a 、 b 、 c 、 d のいずれかが本発明の限定範囲から外れている試料である。

【0034】

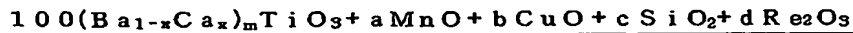
【表 2】



| 試料番号 | 希土類 元素種 | 使用 粉末 | x | m | a | b | c | d |
|-------|------------|----------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| *Na 1 | Y | A | 0.038 | 1.003 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 2 | Y | B | 0.22 | 1.005 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 3 | Y | C | 0.08 | 0.988 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 4 | Y | D | 0.10 | 1.032 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 5 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.005 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 6 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 5.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 7 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.04 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 8 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 5.300 | 2.00 | 0.5 |
| *Na 9 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 0.10 | 0.5 |
| *Na10 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 8.20 | 0.5 |
| *Na11 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.04 |
| *Na12 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 2.6 |
| Na13 | Y | F | 0.042 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na14 | Y | G | 0.05 | 1.011 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na15 | Y | H | 0.08 | 1.004 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na16 | Y | I | 0.14 | 1.007 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na17 | Y | J | 0.17 | 1.02 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na18 | Y | K | 0.19 | 1.005 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na19 | Y | L | 0.08 | 0.992 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na20 | Y | M | 0.08 | 1.015 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na21 | Y | N | 0.08 | 1.027 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na22 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.012 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na23 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.100 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na24 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.400 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na25 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.700 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na26 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 1.000 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na27 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 2.000 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na28 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 3.500 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na29 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 4.800 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na30 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.055 | 2.00 | 0.5 |
| Na31 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.100 | 2.00 | 0.5 |
| Na32 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.700 | 2.00 | 0.5 |
| Na33 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 1.000 | 2.00 | 0.5 |
| Na34 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 2.500 | 2.00 | 0.5 |
| Na35 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 4.700 | 2.00 | 0.5 |

【0035】

【表 3】



| 試料番号 | 希土類 元素種 | 使用 粉末 | x | m | a | b | c | d |
|------|------------|----------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| Na36 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 0.25 | 0.5 |
| Na37 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 0.50 | 0.5 |
| Na38 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 1.00 | 0.5 |
| Na39 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 4.00 | 0.5 |
| Na40 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 6.00 | 0.5 |
| Na41 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 7.80 | 0.5 |
| Na42 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.055 |
| Na43 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.2 |
| Na44 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.7 |
| Na45 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1 |
| Na46 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 2 |
| Na47 | Y | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 2.45 |
| Na48 | Sm | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na49 | Sm | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na50 | Eu | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na51 | Eu | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na52 | Gd | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na53 | Gd | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na54 | Tb | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na55 | Tb | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na56 | Dy | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na57 | Dy | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na58 | Ho | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na59 | Ho | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na60 | Er | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na61 | Er | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na62 | Tm | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na63 | Tm | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na64 | Yb | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 0.5 |
| Na65 | Yb | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 1.5 |
| Na66 | Y, Gd | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 各0.25 |
| Na67 | Y, Gd | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 各1 |
| Na68 | Dy, Yb | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 各0.5 |
| Na69 | Dy, Yb | E | 0.08 | 1.001 | 0.200 | 0.400 | 2.00 | 各0.5 |

【0036】

然る後、同一種の複数枚のセラミックグリーンシートを、上述の導電性ペースト膜の引き出されている側が互い違いになるように積層し、これを導電性ペースト膜の形成されていないセラミックグリーンシートで挟持、圧着して積層体を得た。この積層体をN₂雰囲気中で350℃の温度に加熱し、バインダを分解させた後、酸素分圧10⁻⁹～10⁻¹²MPaのH₂ガス、N₂ガス及びH₂Oガスからなる還元雰囲気中において下記表4及び下記表5に示す温度で2時間焼成した。

【0037】

【表 4】

| 試料番号 | 焼成温度 (°C) | 誘電率 (ϵ) | 誘電損失 $\tan \delta$ (%) | 誘電率温度 変化率 (%) | 比抵抗 $\text{Log } \rho$ ($\rho: \Omega \text{m}$) | 平均故障 時間(hr) |
|-------|--------------|-----------------------|------------------------------|------------------|--|----------------|
| *Na 1 | 1150 | 3420 | 4.1 | -7.1 | 11.5 | 20 |
| *Na 2 | 1150 | 2700 | 4.2 | -11.1 | 11.5 | 40 |
| *Na 3 | 1150 | 3200 | 3.5 | -7.5 | 9.3 | 測定不可 |
| *Na 4 | 1150 | 2400 | 12.5 | -12.8 | 9.5 | 測定不可 |
| *Na 5 | 1150 | 3100 | 4.3 | -9.4 | 9.4 | 測定不可 |
| *Na 6 | 1100 | 3280 | 5.8 | -12.1 | 10.5 | 20 |
| *Na 7 | 1250 | 3310 | 4.4 | -7.2 | 11.5 | 10 |
| *Na 8 | 1150 | 3380 | 4.1 | -12.3 | 11.4 | 150 |
| *Na 9 | 1150 | 2400 | 7.8 | -12.5 | 9.5 | 15 |
| *Na10 | 1150 | 3250 | 4.1 | -11.8 | 11.5 | 40 |
| *Na11 | 1150 | 3250 | 4.2 | -6.5 | 11.3 | 5 |
| *Na12 | 1150 | 3600 | 4.8 | -11.2 | 11.2 | 120 |
| Na13 | 1150 | 3450 | 4.4 | -7.5 | 11.4 | 110 |
| Na14 | 1150 | 3500 | 4.7 | -7.2 | 11.3 | 140 |
| Na15 | 1150 | 3620 | 4.8 | -6.9 | 11.4 | 170 |
| Na16 | 1150 | 3400 | 4.1 | -6.1 | 11.2 | 230 |
| Na17 | 1150 | 3210 | 3.7 | -8.5 | 11.3 | 150 |
| Na18 | 1150 | 3150 | 3.4 | -9.1 | 11.5 | 115 |
| Na19 | 1150 | 3210 | 3.8 | -7.8 | 11.1 | 110 |
| Na20 | 1150 | 3150 | 3.7 | -8.5 | 11.3 | 130 |
| Na21 | 1150 | 3200 | 3.4 | -8.9 | 11.5 | 140 |
| Na22 | 1150 | 3230 | 4.2 | -5.4 | 11.1 | 115 |
| Na23 | 1150 | 3300 | 4.1 | -6.1 | 11.3 | 120 |
| Na24 | 1150 | 3310 | 3.7 | -5.8 | 11.5 | 140 |
| Na25 | 1150 | 3250 | 3.6 | -5.7 | 11.3 | 160 |
| Na26 | 1125 | 3380 | 3.6 | -6.5 | 11.1 | 175 |
| Na27 | 1125 | 3250 | 3.3 | -7.8 | 11.4 | 200 |
| Na28 | 1100 | 3280 | 3.1 | -8.8 | 11.5 | 170 |
| Na29 | 1100 | 3300 | 3.2 | -9.4 | 11.4 | 120 |
| Na30 | 1150 | 3100 | 3.8 | -8.1 | 11.3 | 105 |
| Na31 | 1150 | 3280 | 3.2 | -7.5 | 11.1 | 130 |
| Na32 | 1150 | 3300 | 4.1 | -7.2 | 11.2 | 170 |
| Na33 | 1150 | 3350 | 3.8 | -7.5 | 11.5 | 150 |

【0038】

【表 5】

| 試料番号 | 焼成温度 (°C) | 誘電率 (ϵ) | 誘電損失 $\tan \delta$ (%) | 誘電率温度 変化率 (%) | 比抵抗 $\log \rho$ ($\rho: \Omega \text{ m}$) | 平均故障 時間 (hr) |
|------|--------------|-----------------------|------------------------------|------------------|--|-----------------|
| Na34 | 1150 | 3310 | 3.5 | -9.0 | 11.4 | 160 |
| Na35 | 1150 | 3120 | 3.2 | -9.6 | 11.3 | 150 |
| Na36 | 1175 | 3050 | 4.5 | -9.1 | 11.1 | 110 |
| Na37 | 1175 | 3200 | 4.1 | -8.5 | 11.3 | 130 |
| Na38 | 1150 | 3300 | 3.5 | -8.1 | 11.2 | 150 |
| Na39 | 1150 | 3350 | 3.1 | -7.5 | 11.4 | 150 |
| Na40 | 1100 | 3500 | 3.8 | -8.1 | 11.1 | 130 |
| Na41 | 1100 | 3320 | 3.7 | -8.5 | 11.1 | 115 |
| Na42 | 1150 | 3380 | 4.1 | -7.1 | 11.5 | 110 |
| Na43 | 1150 | 3350 | 4.0 | -7.5 | 11.4 | 115 |
| Na44 | 1150 | 3370 | 3.5 | -7.8 | 11.4 | 120 |
| Na45 | 1150 | 3250 | 3.1 | -8.5 | 11.3 | 150 |
| Na46 | 1150 | 3100 | 3.8 | -8.8 | 11.1 | 210 |
| Na47 | 1150 | 3050 | 4.5 | -9.5 | 11.1 | 230 |
| Na48 | 1150 | 3310 | 4.3 | -8.3 | 11.4 | 110 |
| Na49 | 1150 | 3070 | 3.5 | -9.1 | 11.2 | 170 |
| Na50 | 1150 | 3290 | 4.2 | -8.5 | 11.5 | 115 |
| Na51 | 1150 | 3090 | 3.2 | -9.2 | 11.3 | 185 |
| Na52 | 1150 | 3300 | 4.1 | -7.7 | 11.4 | 120 |
| Na53 | 1150 | 3100 | 3.3 | -9.6 | 11.1 | 190 |
| Na54 | 1150 | 3450 | 4.2 | -8.0 | 11.3 | 120 |
| Na55 | 1175 | 3210 | 3.3 | -9.4 | 11.2 | 195 |
| Na56 | 1150 | 3300 | 4.3 | -8.1 | 11.4 | 110 |
| Na57 | 1150 | 3100 | 3.2 | -9.1 | 11.1 | 220 |
| Na58 | 1150 | 3330 | 4.1 | -7.8 | 11.5 | 115 |
| Na59 | 1150 | 3060 | 3.5 | -9.2 | 11.1 | 240 |
| Na60 | 1150 | 3320 | 4.3 | -7.7 | 11.3 | 115 |
| Na61 | 1150 | 3050 | 3.1 | -9.6 | 11.1 | 190 |
| Na62 | 1150 | 3310 | 4.4 | -7.8 | 11.4 | 110 |
| Na63 | 1150 | 3050 | 3.1 | -9.2 | 11.1 | 180 |
| Na64 | 1150 | 3380 | 4.5 | -7.5 | 11.5 | 120 |
| Na65 | 1150 | 3120 | 3.0 | -9.4 | 11.1 | 185 |
| Na66 | 1150 | 3450 | 4.2 | -7.9 | 11.4 | 110 |
| Na67 | 1150 | 3110 | 3.1 | -9.1 | 11.1 | 200 |
| Na68 | 1150 | 3450 | 4.3 | -7.7 | 11.5 | 115 |
| Na69 | 1150 | 3100 | 3.2 | -9.5 | 11.1 | 195 |

【0039】

焼成後の積層体の両端面に $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-BaO}$ 系のガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、 N_2 雰囲気中において 600°C の温度で銀ペーストを焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成し、本発明の誘電体セラミック組成物からなる積層セラミックコンデンサを得た。

【0040】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサ（試料 No. 1 ~ No. 69）の外形寸法は、幅が 5.0 mm 、長さが 5.7 mm 、厚さが 2.4 mm であり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ であった。また

、有効誘電体セラミック層は5層であり、一層当たりの対向電極の面積は $16.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ であった。

【0041】

そして、これらの試料No. 1～No. 69それぞれについて以下の積層セラミックコンデンサの性能を示す電気的特性を測定した。

静電容量C及び誘電損失 $\tan \delta$ は、自動ブリッジ式測定器を用いてJIS規格5102に従って測定した後、得られた静電容量Cから誘電率 ϵ を算出し、その結果を上記表4及び上記表5に示した。

【0042】

また、絶縁抵抗IRを測定するために、絶縁抵抗計を用い、4Vの直流電圧を1分間印加し、+25℃で絶縁抵抗IRを測定した後、比抵抗 ρ を算出し、その結果を $\log \rho$ として上記表4及び上記表5に示した。

【0043】

温度変化に対する静電容量Cの変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃～+85℃の範囲での変化率 $\Delta C / C_{20^\circ\text{C}}$ を求め、その結果を誘電率温度変化率として上記表4及び上記表5に示した。

【0044】

高温負荷試験として、温度150℃において10Vの直流電圧を印加し、その絶縁抵抗IRの経時変化を測定した。尚、高温負荷試験は、各試料の絶縁抵抗IRが $10^5 \Omega$ 以下になった時を故障と評価した。そして、故障に至るまでの所要時間を測定した後、平均故障時間を求め、その結果を上記表4及び上記表5に示した。

【0045】

上記表4及び上記表5に示す測定結果から明らかなように、誘電体セラミック組成物の各組成が本発明の範囲内にある誘電体セラミック組成物からなる積層セラミックコンデンサ（試料No. 13～No. 69）のいずれの場合にも、誘電体セラミック層の厚みが $1 \mu\text{m}$ 程度に薄層化しているにも拘わらず、高温負荷試験に対する平均故障寿命が100時間以上と長く信頼性が高く、しかも、誘電率 ϵ が3000以上と高い上に誘電損失 $\tan \delta$ が5%以下と小さく、誘電率温度変

化率がB特性(±10%以内)を満足し、比抵抗 ρ が $10^{11}\Omega\text{m}$ ($\log\rho$ で11)以上と高く、信頼性の高い積層セラミックコンデンサであることが判った。

【0046】

また、試料No.66~No.69の場合のように、二種の希土類元素の酸化物を合わせた量dが100の(Ba、Ca)TiO₃に対して $0.05 \leq d \leq 2$.

5の範囲にあれば、誘電体セラミック層の厚みが1 μm 程度に薄層化しても、試料No.13~No.65と同様に優れた電気的特性を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0047】

これに対して、上記表4中の試料No.1~No.12の測定結果からも明らかのように、いずれか一種の酸化物の組成が本発明の限定範囲を満足していなければ、他の組成比が全て本発明の限定範囲を満たしていても、以下で説明するように積層セラミックコンデンサとしての性能が劣っていることが判った。

【0048】

(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO₃のBaイオンの一部をCaイオンで置換し、Caイオンの置換量xが0.04未満の粉末種Aを用いた試料No.1の場合には、高温負荷試験での平均故障時間が20時間と極めて短かった。また、この置換量xが0.20を超える粉末種Bを用いた試料No.2の場合には、誘電率 ϵ が2700で3000より悪く、また誘電率温度変化率が-11.1%と悪く、平均故障時間も40時間と短かった。

【0049】

また、Ba_{1-x}Ca_x/Tiの比mが0.990未満の粉末種Cを用いた試料No.3の場合には、比抵抗の対数値9.3で比抵抗が $10^{11}\Omega\text{m}$ より低く、また平均故障時間は測定できないほど悪かった。また、この比mが1.03を超える粉末種Dを用いた試料No.4の場合には、誘電率 ϵ が2400で3000より低く、誘電損失 $\tan\delta$ が12.5%と5%よりも悪く、誘電率温度変化率が-12.8%で±10%より悪く、しかも平均故障時間が測定できないほど悪かった。

【0050】

MnO量aが100の $(Ba_{1-x}Ca_x)_mTiO_3$ に対してモル比で0.01未満の試料No.5の場合には、比抵抗が $10^{11}\Omega m$ より低く、また平均故障時間は測定できないほど悪かった。また、この量aがモル比で5を超える試料No.6の場合には、誘電率温度変化率が -12.1% で $\pm 10\%$ より悪く、比抵抗が $10^{11}\Omega m$ より低く、しかも平均故障時間が20時間と極めて短かった。

【0051】

CuO量bがモル比で0.05未満の試料No.7の場合には、平均故障時間が10時間と極めて短かった。また、この量bがモル比で5を超える試料No.8の場合には、誘電率温度変化率が -12.3% で $\pm 10\%$ より悪かった。

【0052】

SiO₂量cがモル比で0.2未満の試料No.9の場合には、誘電率が2400と低く、誘電損失 $\tan \delta$ が7.8%より大きく、誘電率温度変化率が -12.5% と悪く、平均故障時間が15時間と極めて短かった。また、この量cがモル比で8を超える試料No.10の場合には、誘電率温度変化率が -11.8% と悪く、平均故障時間が40時間と短かった。

【0053】

Re₂O₃量dモル比で0.05未満の試料No.11の場合には、平均故障時間が5時間と極めて短かった。また、この量dがモル比で2.5を超える試料No.12の場合には、誘電率温度変化率が -11.2% と悪かった。

【0054】

尚、本発明は上記実施例に何等制限されるものではなく、本発明の精神に反しない限り、本発明に包含される。例えば、希土類元素は複数の中から少なくとも一種選択して用いるが、複数種の希土類元素を用いる場合にはこれらの複数種の酸化物の合計量dが $0.05 \leq d \leq 2.5$ 条件を満たせば良い。

【0055】

【発明の効果】

本発明の請求項1～請求項3に記載の発明によれば、誘電体セラミック層の厚

みが $1\ \mu\text{m}$ 程度に薄層化しても、誘電率が 3000 以上と高く、誘電損失が 5 % 以下と小さく、誘電率温度特性が B 特性を満足し、比抵抗が $10^{11}\ \Omega\text{m}$ 以上と高く、しかも加速信頼性試験 (150°C 、DC 電界強度 $10\ \text{V}/\mu\text{m}$) に対する平均故障寿命が 100 時間以上と信頼性の高い誘電体セラミック組成物及び積層セラミックコンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

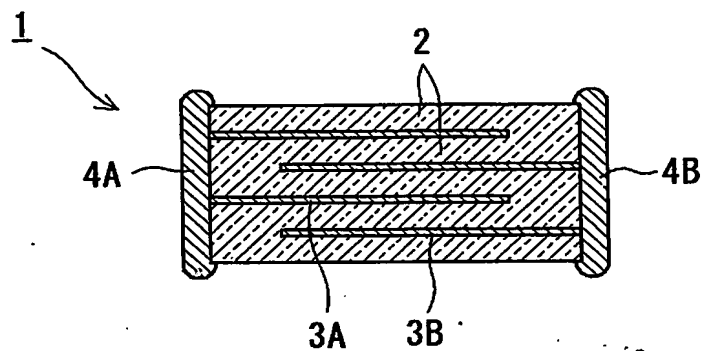
本発明の積層セラミックコンデンサの一実施形態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 誘電体セラミック層
- 3 A、3 B 内部電極
- 4 A、4 B 外部電極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電体セラミック層が $1\mu\text{m}$ 程度まで薄層化した場合には積層セラミックコンデンサとしての信頼性を確保することが難しい。

【解決手段】 本発明の誘電体セラミック組成物は、組成式が $100(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)_m\text{TiO}_3 + a\text{MnO} + b\text{CuO} + c\text{SiO}_2 + d\text{Re}_2\text{O}_3$ （但し、係数100、 a 、 b 、 c 、 d はモル比を表し、 Re は Y 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb から選択される少なくとも一種の元素）で表される誘電体セラミック組成物であって、上記組成式の m 、 x 、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、 $0.990 \leq m \leq 1.030$ 、 $0.04 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq a \leq 5$ 、 $0.05 \leq b \leq 5$ 、 $0.2 \leq c \leq 8$ 、 $0.05 \leq d \leq 2.5$ の関係を満足することを特徴とする。

【選択図】 図1

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2003-192589 |
| 受付番号 | 50301122480 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成15年 8月 6日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月 7日

特願 2003-192589

出願人履歴情報

識別番号

[000006231]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏名

株式会社村田製作所